

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-303539

(43)Date of publication of application : 24.10.2003

(51)Int.Cl.

H01J 1/304

H01J 9/02

H01J 31/12

(21)Application number : 2002-107991

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 10.04.2002

(72)Inventor : YURA SHINSUKE

SAITO YUSAKU

KAI MASAOKI

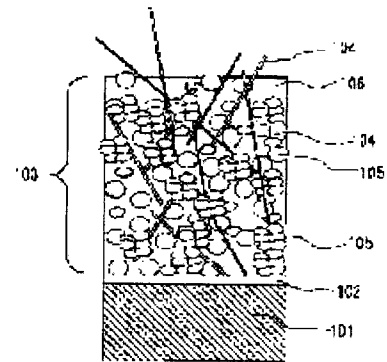
SHIBAYAMA KOZABURO

(54) ELECTRON EMISSION SOURCE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a membrane in which adhesion with a substrate is strong, particles are hardly separated, carbon nanotubes (CNTs) do not disappear even in a baking process in an electron emission source, and to provide a method for manufacturing the electron emission source having such a membrane.

SOLUTION: In the electron emission source emitting electrons from the membrane 103 formed on the substrate 101, the membrane 103 comprises carbon particles 104, 105 containing the CNTs and inorganic materials 106 containing SiO₂ as the main component. The membrane 103 is manufactured by printing paste prepared by mixing the carbon particles 104, 105 containing the CNTs with a solvent in which colloidal silica is dispersed on the substrate, and then by drying and baking.



101: 基板

104: CNT粒子

105: 溶剤分散液

106: シリカ分散液

103: 膜

108: SiO₂を主成分とする無機材料

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-303539
(P2003-303539A)

(43) 公開日 平成15年10月24日 (2003. 10. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 J	1/304	H 0 1 J	B 5 C 0 3 6
	9/02		C 5 C 1 2 7
	31/12		F 5 C 1 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-107991(P2002-107991)

(22) 出願日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 由良 信介

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 斎藤 雄作

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100102439

弁理士 宮田 金雄 (外1名)

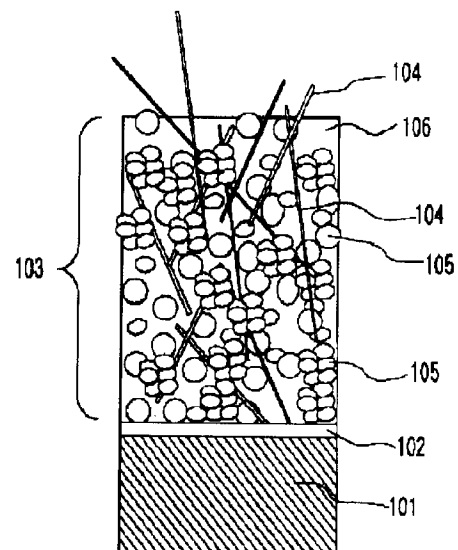
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子放出源およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電子放出源において、基板との密着力が強く、粒子が離脱し難く、焼成工程でもカーボンナノチューブ (CNT) が消失しない膜を得る。さらにこのような膜を有する電子放出源の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板101上に設けられた膜103より電子を放出させる電子放出源において、上記膜103はCNTを含む炭素粒子104、105と、SiO₂を主成分とする無機材料106とで構成される。上記膜103は、CNTを含む炭素粒子104、105とコロイダルシリカを分散させた溶剤とを混合したペーストを、基板上に印刷・乾燥・焼成して製造する。



101: 基板

104: CNT粒子

102: 透明電極膜

105: グラファイト粒子

103: 厚膜

106: SiO₂を主成分とする無機材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に設けられた膜より電子を放出させる電子放出源において、上記膜はカーボンナノチューブを含む炭素粒子と SiO_2 を主成分とする無機材料とで構成されていることを特徴とする電子放出源。

【請求項 2】 SiO_2 を主成分とする無機材料は、 SiO_2 微粒子の凝集体であることを特徴とする請求項 1 記載の電子放出源。

【請求項 3】 カーボンナノチューブを含む炭素粒子とコロイダルシリカを分散させた溶剤とを混合したペーストを、基板上に印刷して膜を形成する工程、形成された膜を乾燥する工程、及び膜を焼成する工程を施したことを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項 4】 膜を研磨する工程を施したことを特徴とする請求項 3 記載の電子放出源の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、平板型表示装置などに用いられる電子放出源に関するものであり、特に、電子放出材料としてカーボン系の材料を使用する冷陰極電子源、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブ（以下、CNT と記す）は直径 $10 \sim 500 \text{ \AA}$ 、長さ数 $\mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の炭素分子からなる。その形状から、電界放出の電子放出源（以下、電子源と記す）として用いたとき、先端部に強い電界を発生することができるため、低い電圧で電界放出により電子を発生させることが可能となる。また、安定な構造であるため、表面状態の変化による電界放出特性の変化が少ない利点がある。

【0003】特開平 11-260249 号公報には、CNT を含むペーストを作製し、これを印刷して厚膜とし、膜の基材から突き出した CNT から電子を放出させる電子源について示されている。以下にこの電子源の製造方法について説明する。CNT はグラファイト電極によるアーク放電や熱 CVD などの方法により製造される。不純物としてのグラファイト粒子とともに CNT は粉碎され、ビヒクルと Ag や PbO を主成分とするフリットガラス等と混合してペースト化される。このペーストを塗布、乾燥、焼成して電子源となる厚膜を作製する。このようにして作製された厚膜は、光源や蛍光表示管、CRT の電子源等、ディスプレイデバイスへの適用が期待されている。CNT を含むペーストを印刷塗布して厚膜とし、電界放出電子源とする方法は他にも、特開 2000-268707 号公報、特開 2000-36243 号公報、特開 2001-43792 号公報等に述べられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の電子源は以上のように製造されており、上記 CNT を含むペーストは、

CNT 粒子及びグラファイト粒子よりなる炭素粒子とビヒクルだけで構成すると、ビヒクルは焼成により消失するため、ペーストを印刷・乾燥・焼成した後の膜はグラファイト粒子及び CNT 粒子よりなる炭素粒子の凝集体であり、膜強度が弱く、振動や電界の印加によりグラファイト粒子、CNT 粒子等の各炭素粒子が離脱し易い。低電圧で電界放出させるためには、引き出し電極をできるだけ電子源に近接させる必要があるが、上記のように離脱した各炭素粒子が引き出し電極との間に挟まり、引き出し電極とカソード電極との間の短絡が発生するという問題があった。

【0005】また、上記ペーストを印刷・乾燥・焼成しただけでは、CNT は膜表面から露出しにくく、良好な電子放出特性が得られないため、刃で筋をいれたり、レーザアブレーションによって CNT を露出させている。しかし、膜に傷をつける方法では筋をいれた部分しか、CNT が露出しない。膜全体に傷をつけるために研磨しようとする、膜を構成する粒子間の結合力が弱い、膜そのものが容易に無くなってしまいう問題があった。また、レーザアブレーションによる方法では、膜表面のみを制御性よく除去することが難しいという問題があった。

【0006】膜の強度を上げ、膜と基板との密着力を上げるために、ペースト中に導電体である Ag 粒子や PbO を主成分とするガラス粒子を混合させることが試みられている。しかしながら、Ag 粒子や PbO を含む低融点ガラスからなるガラス粒子を混合した場合、後から大気中での $400 \sim 500^\circ\text{C}$ の焼成工程があると、混合した Ag 粒子や PbO を主成分とするガラス粒子の影響で、炭素粒子が酸化され易く、グラファイト粒子、CNT 粒子とともに消失してしまうという問題があった。電子源を光源やディスプレイに適用する場合、CNT を含むペーストを印刷し、ペーストパターンを形成した後、さらに複数の熱工程が不可欠である。先ず、ペーストパターンに含まれるビヒクルを除去するために、溶剤の乾燥と $350 \sim 400^\circ\text{C}$ での焼成が必要である。ビヒクルはペーストの印刷に好適な粘度を与えるために、有機溶剤にエチルセルロース等の樹脂成分を加えて作製される。ビヒクルが残存すると、真空環境に置いたときにこれが分解して、真空環境を汚染する可能性があるため、焼成が必要となる。また、光源として用いるためには、通常フリットガラスを用いたガラス封体の真空封止が必要であり、その際、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 程度に温度を上げる。また、真空排気の際も加熱しながら排気する。このときの排気温度も脱ガスを加速し、排気時間を短縮するためには 300°C 以上が望ましい。そこで、CNT を含むペーストに混合する材料として、焼成しても CNT 粒子及びグラファイト粒子の減少が少なく、かつ焼成後、各炭素粒子間の密着力、及び膜と基板との間の密着力を向上できる材料が求められていた。

【0007】この発明は、上記のような問題点を解決するためになされたものであり、電子源において、基板との密着力が強く、粒子が離脱し難く、300～500℃の焼成工程でCNTが消失しにくい膜を得ることを目的としており、さらにこのような膜を有する電子源の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の構成による電子源は、基板上に設けられた膜より電子を放出させる電子放出源において、上記膜はCNTを含む炭素粒子とSiO₂を主成分とする無機材料とで構成されたものである。

【0009】また、本発明の第2の構成による電子源は、SiO₂を主成分とする無機材料が、SiO₂微粒子の凝集体であるものである。

【0010】また、本発明の電子源の製造方法は、CNTを含む炭素粒子とコロイダルシリカを分散させた溶剤とを混合したペーストを、基板上に印刷して膜を形成する工程、形成された膜を乾燥する工程、及び膜を焼成する工程を施すものである。

【0011】また、本発明の電子源の製造方法は、上記製造方法に対し、さらに膜を研磨する工程を施すものである。

【0012】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 以下、本発明の実施の形態1を図を用いて説明する。図1に本実施の形態1による電子源の主要部の断面を示す。図1において、101はガラス基板、102はカソード電極となる透明電極膜、103は電子源となる厚膜、104はCNT粒子、105はグラファイト粒子、106はSiO₂を主成分とする無機材料であり、SiO₂の微粒子の凝集体である。ガラス基板101上に透明電極膜102を介してCNTを含む厚膜103が形成されており、厚膜103は、CNT粒子104と、グラファイト粒子105と、これらの間に介在するSiO₂の微粒子の凝集体106とからなる。CNT粒子104とグラファイト粒子105とは凝集し、CNT104の一部は膜の表面から露出している。CNT104は凝集したグラファイト粒子105等を介して厚膜103の下地にある透明電極膜102と電氣的に接触している。一方SiO₂微粒子の凝集体106は焼成により互いに強く凝集している。このため、グラファイト粒子105及びCNT粒子104を含みながら、機械的強度が強く、かつ基板との密着性の良い膜が形成できる。

【0013】なお、本実施の形態では、SiO₂を主成分とする無機材料106をSiO₂微粒子の凝集体としたが、真空中で焼成することにより互いに結合したガラス状態のSiO₂としてもよく、その後の大気中での焼成において、炭素粒子の酸化を促進する効果は無く、グラファイト粒子及びCNT粒子を固定する効果が得られ

る。

【0014】本実施の形態の電子源における厚膜の製造方法を説明する。グラファイト電極のアーク放電により作製したCNTを含む炭素粒子を粉碎して作製した粉体に、ブチルカルビトールアセテート（以下、BCAと記す）とブチルカルビトール（以下、BCと記す）とエチルセルロースを加えて混合した。この混合物に、さらに、BCAに径100～200Åのコロイダルシリカを分散した溶剤を混合して、印刷ペーストを作製した。このときの、CNTを含む炭素粒子と分散したコロイダルシリカとの重量比は1：1である。コロイダルシリカは、径100～200Åの、ほぼ球形のSiO₂の微粒子の表面にSiOH基、OH基がついており、これがイオン化して負に帯電し、粒子間の静電的な反発により液中に分散したものであり、グラファイト粒子及びCNT粒子との混合が良好である。この印刷ペーストを用いて、スクリーン印刷により透明電極膜（ITO膜）が形成されたガラス基板上に3mm角のパターンを形成した。ペーストの溶剤を120℃で乾燥し、膜厚6～9μmの厚膜が得られた。

【0015】次に、得られた厚膜を1000番の研磨テープで0.2g/mm²の面圧で研磨した。研磨により最大突起24μmが11μmに減少した。また、研磨により表面にはCNTの露出がみられた。研磨後は切削された粒子や研磨粒子が発生するため、エアブローや超音波洗浄などにより、これらを除去する必要がある。

【0016】次に、研磨後に、ペーストに含まれるエチルセルロースの除去とコロイダルシリカの凝集を目的に大気中で500℃で焼成し、電子源の厚膜を作製した。

【0017】従来の厚膜で用いられるAg粒子やPbOを含むフリットガラスを混合したペーストにおいては、ペーストパターンを形成後、同様の条件で焼成した後は酸化により著しいグラファイト粒子及びCNT粒子の減少が見られるが、本実施の形態によるペーストではグラファイト粒子及びCNT粒子の減少は見られなかった。

【0018】なお、本実施の形態では印刷ペーストの作製の際、径100～200Åのコロイダルシリカを分散した溶剤を用いたが、径100～200ÅのSiO₂の微粒子からなる粉体を直接混合してもよく同様の効果が得られる。但し、コロイダルシリカを用いた方が、グラファイト粒子及びCNT粒子との混合に際し、粉体の場合よりも、SiO₂微粒子の凝集が無く、グラファイト粒子及びCNT粒子との混合が良好である。また、焼成に際し、SiO₂微粒子の表面のシラノール基が脱水し結合するため、互いに強く凝集する。

【0019】また、本実施の形態では、研磨を焼成前に実施したが、焼成後でも研磨工程に絶え得る膜強度があるので研磨後に実施しても良い。

【0020】このようにして作製した電子源の厚膜に、基板表面から30μmの距離に、電圧を印加したアノー

ド電極を対向させ、 10^{-6} Paの真空環境で電子放出特性を測定した。結果を図2のグラフに示す。図2は複数の作製試料に対して測定されたものであり、特性のばらつきは少ない。

【0021】また、図3にアノード電極を蛍光体／透明電極／ガラス基板で構成したときの、5つの電子源に対する発光分布を示す。図3において、白の領域は発光部分であり、カソードの電子放出ポイントを示す。図3より電子放出ポイントが各電子源において膜面全体に在ることがわかる。電子放出ポイントが膜面全体に分布しているため、カソードによる放出電流のばらつきも少なく、電子放出特性も良好である。

【0022】さらに、上記厚膜を用いた電子源により表示素子を作製した。図4に本実施の形態の電子源を用いた表示素子の一例を示す。図4において、401は表示素子の引き出し電極となる金属板、402は表示素子のカソードとなるAg電極、403は放出された電子、404は表示素子の前面ガラス基板、405は表示素子の蛍光体、406は蛍光体の表面を覆うAl膜、407は引き出し電極となる金属板に形成された穴、408は電子の拡散を押さえる金属電極である。電子源の下層にある透明電極膜（ITO膜）102上にはAg電極402が形成されており、Ag電極402はガラスの真空外圍器（図示を省略）の外へ引き出されている。また、電子源の厚膜103の上部にはハーフエッチングにより作製されたへこみを形成した金属板401が貼り付けられている。金属板401にはカソード部に網状の穴407が形成されている。金属板401にカソード電極402に対し200～400Vの電圧を印加すると、金属板401と厚膜103との間に電界がかかる。金属板401と厚膜103との間の隙間は30 μ m程度と小さいので、厚膜103の表面は上記電圧においても、 10^5 V/cmの強い電界となり、CNTから電子403が放出される。放出された電子403は真空中間中を前面ガラス基板404に向かう。なぜなら前面ガラス基板404上に電子線励起用蛍光体405及びAl膜406が形成されており、Al膜406には10kV程度の高電圧が印加されているからである。Al膜406に衝突した電子はAl膜406を透過し、蛍光体405に衝突して蛍光体を発光させる。金属電極408にはAl膜406と同じ電位が与えられ、電子線の画素以上の広がりを防止する。本表示素子では3mm角の電子源を256個形成し、それを別々に駆動することによって、RGGbを一画素とする64個の画素を表示する。

【0023】SiO₂を混入しない、グラファイト粒子及びCNT粒子とピヒクルとのみから作製された従来の

ペーストを用いて同様の上記表示素子を試作したところ、厚膜103と金属板401との間の短絡が発生し易かった。しかし、本実施の形態のペーストを用いて作製された表示素子においては、上記短絡の発生が無く、安定な電子放出特性が得られた。

【0024】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、基板上に設けられた膜より電子を放出させる電子放出源において、上記膜はCNTを含む炭素粒子とSiO₂を主成分とする無機材料とで構成されているので、膜の強度及び下地層との密着性が向上し、焼成工程でもCNTが消失しにくい膜が得られる。

【0025】また、この発明によれば、SiO₂を主成分とする無機材料が、SiO₂微粒子の凝集体であるので、CNTを含む炭素粒子と良く混合し、それらを互いに結合させ、膜の強度を上げる効果がある。

【0026】さらに、この発明によれば、CNTを含む炭素粒子とコロイダルシリカを分散させた溶剤とを混合したペーストを、基板上に印刷して膜を形成する工程、形成された膜を乾燥する工程、及び膜を焼成する工程を施すことにより電子源を製造したので、膜の強度及び下地層との密着性が向上し、焼成工程でもCNTが消失しにくい膜が得られる。また、ペースト作製の際、CNTを含む炭素粒子とコロイダルシリカとが良く混合するため、CNTを含む炭素粒子間が互いに結合され、膜の強度を上げる効果がある。

【0027】さらに、この発明によれば、電子源を製造する際に、さらに膜を研磨する工程を施すので、CNTからなる電子放出ポイントが増加し、全面一様に電子放出が可能な電子源を形成できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1による電子源の主要部の構成を模式的に示す断面図である。

【図2】 本発明の実施の形態1による電子源の電子放出特性を示す図である。

【図3】 本発明の実施の形態1による電子源の電子放出ポイントを示す図である。

【図4】 本発明の実施の形態1による電子源を用いた表示素子の構成を示す断面構成図である。

【符号の説明】

101 基板、102 透明電極膜、103 厚膜、104 CNT粒子、105 グラファイト粒子、106 SiO₂を主成分とする無機材料、401 金属板、402 Ag電極、403 放出された電子、404 前面ガラス基板、405 蛍光体、406 Al膜、407 穴、408 金属電極。

